

PATENT
3811-0129P

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: PARK, Jong Jin et al Conf.:
Appl. No.: NEW Group:
Filed: November 17, 2003 Examiner:
For: METHOD OF FORMING A PATTERNED FILM OF
SURFACE-MODIFIED CARBON NANOTUBES

L E T T E R

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

November 17, 2003

Sir:

Under the provisions of 35 U.S.C. § 119 and 37 C.F.R. § 1.55(a), the applicant(s) hereby claim(s) the right of priority based on the following application(s):

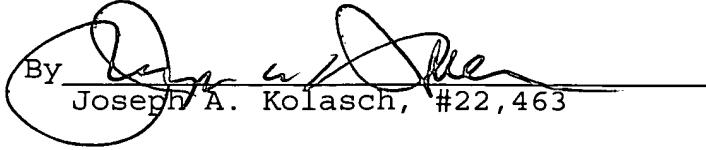
<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Filed</u>
KOREA	10-2002-0072017	November 19, 2002

A certified copy of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to Deposit Account No. 02-2448 for any additional fee required under 37 C.F.R. §§ 1.16 or 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

By 
Joseph A. Kolasch, #22,463

P.O. Box 747
Falls Church, VA 22040-0747
(703) 205-8000

JAK/tmr
3811-0129P

Attachment(s)

(Rev. 09/30/03)

PARK et al
BSICB CCP
November 17, 2003
703-205-8000
3811-0129 P
10F1



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출 원 번 호 : 10-2002-0072017
Application Number

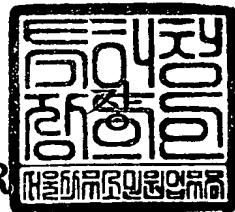
출 원 년 월 일 : 2002년 11월 19일
Date of Application NOV 19, 2002

출 원 인 : 삼성전자주식회사
Applicant(s) SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.



2003 년 10 월 10 일

특 허 청
COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2002.11.19
【발명의 명칭】	표면수식된 탄소나노튜브를 이용한 패턴 형성방법
【발명의 영문명칭】	METHOD FOR FORMING A PATTERNED MONOLAYER OF SURFACE-MODIFIED CARBON NANOTUBES
【출원인】	
【명칭】	삼성전자 주식회사
【출원인코드】	1-1998-104271-3
【대리인】	
【성명】	김학제
【대리인코드】	9-1998-000041-0
【포괄위임등록번호】	2000-033491-4
【대리인】	
【성명】	문혜정
【대리인코드】	9-1998-000192-1
【포괄위임등록번호】	2000-033492-1
【발명자】	
【성명의 국문표기】	박종진
【성명의 영문표기】	PARK, Jong Jin
【주민등록번호】	631015-1005821
【우편번호】	471-837
【주소】	경기도 구리시 인창동 665-1 삼보아파트 309-703
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이재준
【성명의 영문표기】	LEE, Jae Jun
【주민등록번호】	700419-1890013
【우편번호】	442-727
【주소】	경기도 수원시 팔달구 영통동 신나무실주공5단지 517-704호
【국적】	KR

【발명자】

【성명의 국문표기】	정명섭
【성명의 영문표기】	JUNG, Myung Sup
【주민등록번호】	670922-1120418
【우편번호】	305-728
【주소】	대전광역시 유성구 전민동 세종아파트 111-606
【국적】	KR
【취지】	특허법 제42조의 규정에 의하여 위와 같이 출원합니다. 대리인 김학제 (인) 대리인 문혜정 (인)

【수수료】

【기본출원료】	20 면	29,000 원
【가산출원료】	5 면	5,000 원
【우선권주장료】	0 건	0 원
【심사청구료】	0 항	0 원
【합계】	34,000 원	
【첨부서류】	1. 요약서·명세서(도면)_1통	

【요약서】

【요약】

본 발명은 탄소나노튜브의 표면에 라디칼 중합에 참여할 수 있는 이중결합을 갖는 작용 기를 도입하고, 상기 탄소나노튜브를 광개시제와 함께 유기용매에 분산시켜 기재 위에 코팅한 후 포토마스크를 통해 UV에 노광시켜 노광부에서 탄소나노튜브의 라디칼 중합을 유발한 다음 비노광부를 현상액으로 제거함으로써 탄소나노튜브의 네가티브 패턴을 형성하는 방법에 관한 것으로, 본 발명의 방법에 의하면 기존의 포토리소그래피 방식으로 다양한 재질의 기재 상에 탄소나노튜브 패턴을 용이하게 형성할 수 있다.

【색인어】

탄소나노튜브, 포토리소그래피, 패턴, 이중결합, 라디칼 중합

【명세서】

【발명의 명칭】

표면수식된 탄소나노튜브를 이용한 패턴 형성방법{METHOD FOR FORMING A PATTERNED MONOLAYER OF SURFACE-MODIFIED CARBON NANOTUBES}

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<1> 본 발명은 탄소나노튜브의 표면에 이중결합-합유 작용기를 도입한 후 상기 작용기의 광반응을 이용하는 포토리소그래피 방식으로 탄소나노튜브 패턴을 형성하는 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 탄소나노튜브의 표면에 라디칼 중합에 참여할 수 있는 이중결합을 갖는 작용기를 도입하고, 상기 탄소나노튜브를 광개시제와 함께 유기용매에 용해시켜 기재 위에 코팅한 후 포토마스크를 통해 UV에 노광시켜 라디칼 중합을 유발한 다음 현상함으로써 탄소나노튜브의 네가티브 패턴을 형성하는 방법에 관한 것이다.

<2> 탄소나노튜브는 1991년 전자현미경을 다루던 일본 메이조 대학의 이지마 (Iijima) 박사가 발견한 이후에 많은 연구가 진행되어 왔다. 탄소나노튜브는 흑연면을 둥글게 말아놓은 구조이며, 직경은 1~20nm가 전형적이다. 흑연은 결합배열이 독특하여 튼튼하고 평탄한 육각형 판상막 구조로 되어 있고, 이 막의 상하부는 자유전자로 채워져 있으며, 전자는 이산상태에서 막과 평행운동을 한다. 이러한 흑연층이 나선모양으로 감기면서 탄소나노튜브가 되기 때문에, 상이한 지점에서 모서리의 결합이 이루어지고 나노튜브의 전기적 특성이 구조와 직경의 함수임이 *Phys. Rev.* (1992) B46:1804와 *Phys. Rev. Lett.* (1992) 68:1579에 보고 되었다. 즉, 탄소나

노튜브의 나선형 또는 키랄성(chirality)을 변경하면 자유전자의 운동방식이 바뀌게 되며, 그 결과 자유전자의 운동이 완전히 자유로워져 탄소나노튜브가 금속처럼 반응하게 되거나 아니면 반도체처럼 배리어(barrier)를 극복해야 한다. 배리어의 크기는 튜브의 지름에 따라 결정되며, 튜브의 지름이 가장 작은 경우 1eV도 가능하다. 이와 같이 동일한 물질의 전기적 특성이 구조와 직경 차이에 의해서 절연체로부터 반도체, 금속성까지 나타낸다는 것은 놀라운 사실이다. 탄소나노튜브는 이처럼 역학적 견고성과 화학적 안정성이 뛰어나고, 반도체와 도체의 성질을 모두 떨 수 있으며, 직경이 작고 길이가 길며 속이 비어있다는 특성 때문에, 평판표시소자, 트랜지스터, 에너지 저장체 등의 소재로서 뛰어난 성질을 보이고, 나노크기의 각종 전자소자로서의 응용성이 매우 크다.

<3> 최근에 탄소나노튜브를 기재 상에 배열하는 방법으로는, 중국 북경대학의 종판 리우 (Zhongfan Liu) 등에 의해 금 위에 탄소나노튜브의 말단을 황으로 치환하여 배열하는 방법이 보고된 바 있다(*Langmuir*(2000) 16:3569). 그 외, 리소그래피를 이용하는 기술로는 미국 라이스(Rice) 대학의 스몰리(Smalley) 등이 실리콘 기판 위에 트리메틸실릴기의 자기조립분자층 (Self Assembled Monolayer)을 형성시킨 후, 전자빔(e-beam)을 이용하여 패터닝을 행하고 그 패턴에 아민기를 흡착시킨 다음, 다시 여기에 탄소나노튜브를 흡착시킨 예가 있다(*Chemical Physics Letters*(1999) 303:125). 그러나, 이 기술에서는 상기 트리메틸실릴기의 자기조립분자층이 주변환경 변화에 약하다는 문제가 단점으로 지적되어 왔다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<4> 본 발명은 상기와 같은 종래기술의 문제점들을 해결하기 위한 것으로, 이중결합을 갖는 작용기를 탄소나노튜브의 표면에 화학적인 방법으로 도입하고, 이와 같이 표면수식된 탄소나노튜브의 광경화를 통해 패턴 박막을 형성하는 방법을 제공함을 목적으로 한다.

<5> 즉, 본 발명은 다음의 단계들을 포함하는 탄소나노튜브 패턴의 형성방법에 관한 것이다:

<6> (a) 이중결합-함유 작용기가 표면에 도입된 탄소나노튜브를 제공하는 단계;

<7> (b) 상기 탄소나노튜브를 광개시제와 함께 유기용매에 용해시켜 코팅액을 제조하는 단계;

<8> (c) 상기 코팅액을 기재의 표면에 도포하고 예비건조(prebaking)하여 용매를 휘발시켜 필름이 형성되도록 하는 단계;

<9> (d) 상기 건조된 필름을 원하는 패턴이 형성된 포토마스크를 통해 UV에 노광시켜 노광부에서 탄소나노튜브의 광중합 반응을 유발하는 단계; 및

<10> (e) 상기 노광된 필름을 유기 현상액으로 현상하여 상기 필름의 비노광부를 제거하여 탄소나노튜브의 네가티브 패턴을 수득하는 단계.

【발명의 구성 및 작용】

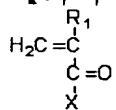
<11> 본 발명자들은 라디칼 중합을 일으킬 수 있는 이중결합을 갖는 작용기를 탄소나노튜브의 표면에 도입함으로써, 광개시제의 존재 하에 UV 조사에 의해 상기 작용기 간의 가교결합 형성을 유발시켜 불용성 탄소나노튜브 단일층(monolayer)을 형성하는데 성공하고 본 발명을 성안하게 되었다.

<12> 이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

<13> 본 발명에서 탄소나노튜브의 표면을 수식하는데 사용되는 이중결합-함유 화합물은 하기

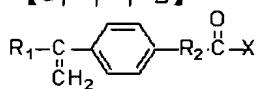
화학식 1 또는 2의 구조를 갖는다:

<14> 【화학식 1】



<15> 상기 식에서, $R=H$ 또는 CH_3 이고; $X=Cl$, NH_2 또는 OH 임;

<16> 【화학식 2】



<17> 상기 식에서, $R_1=H$ 또는 CH_3 이고; $R_2=C_1\sim C_6$ 의 알킬이며; $X=Cl$, NH_2 또는 OH 임.

<18> 이러한 이중결합-함유 화합물을 탄소나노튜브의 표면에 도입하기 위해서는 탄소나노튜브 표면의 카르복실화가 선행되어야 한다. 탄소나노튜브를 카르복실화시키는 방법은 당업계에 공지되어 있으며, 이에 한정되는 것은 아니나, 예를 들면 다음과 같이 수득가능하다. 탄소나노튜브를 질산:황산=7:3(v/v)의 혼합산 용액이 담긴 소니케이터에서 24시간 동안 환류시킨다. 이 용액을 $0.2 \mu\text{m}$ 폴리카보네이트 필터로 여과한 후, 그 여과물을 다시 질산에 담가 90°C 에서 45시간 동안 환류시킨 다음, 약 $12,000\text{rpm}$ 에서 원심분리한다. 원심분리 후 상등액을 회수하여 $0.1 \mu\text{m}$ 폴리카보네이트 필터로 여과한 후, 그 여과물을 완전히 건조시킨다. 건조된 카르복실화된 탄소나노튜브를 증류수 또는 디메틸포름알데히드(dimethylformaldehyde, DMF)에 분산시킨 후, 다시 $0.1 \mu\text{m}$ 폴리카보네이트 필터로 여과하여 일정한 크기를 갖는 탄소나노튜브만을 선별해 낸다.

<19> 이어서, 이와 같이 카르복실화된 탄소나노튜브를 DMF, 4-히드록시-4-메틸-2-펜타논(4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanone), 에틸렌글리콜모노에틸에테르(Ethylene glycol monoethyl ether), 2-메톡시에탄올(2-Methoxyethanol)등의 유기용매에 첨가하고 초음파처리(ultrasonication)에 의해 입자를 골고루 분산시킨 후, 적절한 촉매를 동일한 유기용매에 녹여서 상기 탄소나노튜브 분산액이 들어있는 반응기에 투입하고 충분히 교반한다. 이때 촉매는 상기 화학식 1 또는 2로 표시되는 이중결합-함유 화합물의 종류에 따라 적절히 선택되며, 예컨대 X=Cl인 화합물을 사용하는 경우에는 염기성 촉매, 바람직하게는 트리에틸아민(triethylamine, TEA)을 사용한다. 이어서, 상기 혼합물에 동일한 유기용매에 용해된 이중결합-함유 화합물을 서서히 적하하면서 교반한 후, 7~10 시간 동안, 바람직하게는 24시간 동안 상온에서 더 반응시킨다. 상기 반응이 발열반응인 경우에는 얼음욕(Ice-bath)을 이용하여 반응 중에 발생하는 열을 제거해주는 것이 필요하다. 반응이 완료된 후, 상기 반응혼합물에 중류수를 가하고, 이때 생성되는 침전물을 0.2 μm 폴리카보네이트 필터를 이용하여 걸러낸다. 회수된 침전물을 다시 물과 디에틸에테르(diethyl ether)로 수회 반복 세척하여 미반응의 이중결합-함유 화합물을 제거한 후, 상온에서 감압건조하여 이중결합-함유 작용기로 표면이 수식된 탄소나노튜브를 수득한다. 탄소나노튜브 표면에 치환된 작용기의 존재는 라만 스펙트럼으로 용이하게 확인할 수 있다.

<20> 본 발명에 사용되는 탄소나노튜브는 본 발명의 목적을 저해하지 않는 한 특별히 제한되지 않고 시판되는 제품을 구입하여 사용할 수 있으며, 통상의 아크방전법, 레이저 삭마법(Laser ablation), 고온 필라멘트 플라즈마 화학기상증착법, 마이크로웨이브 플라즈마 화학기상증착법, 열화학 기상증착법 및 열분해법으로 제조된 것들 중에서 선택하여 사용한다. 단, 상기의 방법으로 합성된 탄소나노튜브에는 부산물인 비정질 탄소, 폴리렌 등의 탄소-함유 물질

들과 투브의 성장을 위한 촉매로 사용되는 전이금속 등이 포함되어 있기 때문에, 이를 제거하기 위한 별도의 정제공정이 필요하다. 탄소나노튜브의 정제방법 역시 당업계에 공지되어 있으며, 본 발명에서는 다음의 방법을 따른다. 우선 탄소나노튜브를 100°C 종류수 내에서 8~24 시간, 바람직하게는 12시간 동안 환류시킨 후, 여과하여 그 여과물을 완전히 건조시킨 다음, 건조된 분말을 툴루엔으로 세척하여 상술한 바와 같은 탄소-함유 물질들을 제거한다. 이어서, 이로부터 수득된 검댕이 물질(soot)을 470°C에서 20~30 분간, 바람직하게는 20분간 가열하고, 마지막으로 6M 염산으로 세척하여 모든 금속성 오염물을 제거함으로써 순수한 탄소나노튜브를 수득할 수 있다. 이러한 방법 이외에도 본 발명의 목적을 저해하지 않는 한, 다른 정제방법을 사용하는 것도 가능하다.

<21> 한편, 본 발명에서 상기와 같이 표면수식된 탄소나노튜브의 광중합을 유발하는데 사용되는 광개시제는 아세토페논계, 벤조인계, 벤조페논계, 및 티옥산톤계로 대별된다. 아세토페논계 개시제로는 4-페녹시 디클로로아세토페논(4-Phenoxy dichloroacetophenone), 4-t-부틸 디클로로아세토페논(4-t-Butyl dichloroacetophenone), 4-t-부틸 트리클로로아세토페논(4-t-Butyl trichloroacetophenone), 디에톡시아세토페논(Diethoxyacetophenone), 2-히드록시-2-메틸-1-페닐-프로판-1-온(2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propane-1-one), 1-(4-이소프로필페닐)-2-히드록시-2-메틸-프로판-1-온[1-(4-Isopropylphenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propane-1-one], 1-(4-도데실페닐)-2-히드록시-2-메틸프로판-1-온

[1-(4-Dodecylphenyl)-2-hydroxy-2-methylpropane-1-one], 4-(2-히드록시에톡시)-페닐-(2-히드록시-2-프로필)케톤[4-(2-Hydroxyethoxy)-phenyl-(2-hydroxy-2-propyl)ketone], 1-히드록시-시클로헥실 페닐 케톤(1-Hydroxy cyclohexyl phenyl ketone), 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노-프로판-1[2-Methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-morpholino-propane-1] 등을 사용 할

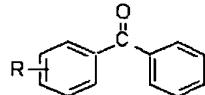
수 있다. 벤조인계 광개시제로는 벤조인(Benzoin), 벤조인 메틸 에테르(Benzoin methyl ether), 벤조인 에틸 에테르(Benzoin ethyl ether), 벤조인 이소프로필 에테르(Benzoin isopropyl ether), 벤조인 이소부틸 에테르(Benzoin isobutyl ether), 벤질 디메틸 캐탈(Benzyl dimethyl ketal) 등을 사용할 수 있다. 벤조페논계 광개시제로는 벤조페논(Benzophenone), 벤조일 벤조익 애시드(Benzoyl benzoic acid), 벤조일 벤조익 애시드 메틸 에스테르(Benzoyl benzoic acid methyl ester), 4-페닐 벤조페논(4-Phenyl benzophenone), 히드록시 벤조페논(Hydroxy benzophenone), 4-벤조일-4'-메틸 디페닐 설파이드(4-Benzoyl-4'-methyl diphenyl sulphide), 3,3'-디메틸-4-메톡시 벤조페논(3,3'-Dimethyl-4-methoxy benzophenone) 등을 사용할 수 있다. 티옥산톤계 광개시제로는 티옥산톤(Thioxanthone), 2-클로로티옥산톤(2-Chlorothioxanthone), 2-메틸티옥산톤(2-Methylthioxanthone), 2,4-디메틸티옥산톤(2,4-Dimethylthioxanthone), 2-이소프로필티옥산톤(2-Isopropylthioxanthone), 2,4-디클로로티옥산톤(2,4-Dichlorothioxanthone), 2,4-디에틸티옥산톤(2,4-Diethylthioxanthone), 2,4-디이소프로필티옥산톤(2,4-Diisopropylthioxanthone) 등을 사용할 수 있다.

<22> 상술한 광개시제 이외에도, 본 발명에서는 1-페닐-1,2-프로판디온-2-(0-에톡시카르보닐)옥심[1-Phenyl-1,2-propanedione-2-(0-ethoxycarbonyl)oxime], 2,4,6-트리메틸 벤조일 디페닐 포스핀 옥사이드(2,4,6-Trimethyl benzoyl diphenyl phosphine oxide), 메틸 페닐글리옥실레이트(Methyl phenylglyoxylate), 벤질(Benzil), 9,10-페나프탈렌 퀴논(9,10-Phenanthralene quione), 캄포르퀴논(Camphorquinone), 디벤조수베론(Dibenzosuberone), 2-에틸안트라퀴논(2-Ethylanthraquinone), 4,4'-디에틸이소프탈로페논(4,4'-Diethylisophthalophenone),

3,3',4,4'-테트라(t-부틸퍼옥시카르보닐)벤조페논

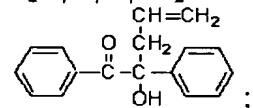
[3,3',4,4'-Tetra(t-butylperoxycarbonyl)benzophenone] 등과 같은 특수형태(special grade)의 광개시제 및 하기 화학식 3 내지 6의 화합물과 같은 공중합성 광개시제를 사용할 수도 있다:

<23> 【화학식 3】

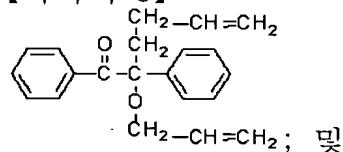


<24> 상기 식에서, R = 아크릴임;

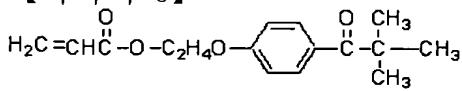
<25> 【화학식 4】



<26> 【화학식 5】



<27> 【화학식 6】



<28> 이러한 공중합성 광개시제를 사용하는 경우, 노광에 의해 유발된 광중합 과정에서 이들 광개시제는 본 발명의 표면수식된 탄소나노튜브와 함께 공중합 된다.

<29> 또한, 본 발명에서는 상기 광개시제와 함께 선택적으로 광개시조제를 병용하

기도 하는데, 본 발명에 사용가능한 광개시조제의 예로는 트리에탄올아민(Triethanolamine), 메틸디에탄올아민(Methyldiethanolamine), 트리이소프로판올아민(Triisopropanolamine), 4,4'-디메틸아미노 벤조페논(4,4'-Dimethylamino benzophenone), 4,4'-디에틸아미노 벤조페논(4,4'-Diethylamino benzophenone), 2-디메틸아미노 에틸벤조에이트(2-Dimethylamino ethylbenzoate), 4-디메틸아미노 에틸벤조에이트(4-Dimethylamino ethylbenzoate), 2-n-부톡시에틸-4-디메틸아미노벤조에이트(2-n-Butoxyethyl-4-dimethylaminobenzoate), 4-디메틸아미노이소아밀벤조에이트(4-Dimethylamino isoamylbenzoate), 4-디메틸아미노-2-에틸헥실 벤조에이트(4-Dimethylamino-2-ethylhexyl benzoate), 에오신 와이(Eosin Y) 등을 들 수 있다.

<30> 본 발명의 패턴 형성방법에 따르면, 상술한 바와 같이 이중결합-함유 작용기로 표면이 수식된 탄소나노튜브와 1종 이상의 광개시제, 그리고 선택적으로 광개시조제를 유기용매에 분산시켜 코팅액을 제조한 후, 이를 기재 위에 균일하게 도포한다. 코팅액 제조에 사용되는 유기용매는 혼화성 및 피막의 형성을 고려할 때 바람직하게는 DMF, 4-히드록시-4-메틸-2-펜타논(4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanone), 에틸렌글리콜모노에틸에테르(Ethylene glycol monoethyl ether) 및 2-메톡시에탄올(2-Methoxyethanol)로 구성된 군에서 선택되며, 이를 중 2종 이상을 혼용하는 것도 가능하다. 바람직하게는, 완성된 코팅액 중의 탄소나노튜브의 농도는 3~95 중량%이고, 광개시제는 탄소나노튜브 100 중량부 당 0.5~25중량부의 비율로 첨가된다. 그리고 광개시조제를 사용하는 경우에는 광개시제 100 중량부 당 0.5~15 중량부의 비율로 첨가된다. 한편, 기재의 재질은 특별히 제한되지 않으며, 유리 기재, 실리콘 웨이퍼, 또는 플라스틱 기재 등을 용도에 따라 선택하여 사용할 수 있다. 코팅액을 도포하는 방법에는 스픬 코팅(spin coating), 딥 코팅(dip coating), 분무 코팅(spray coating), 흐름 코팅(flow coating), 스크린 인쇄(screen printing) 등이 포함되나, 이에 제한되는 것은 아니며, 편의성 및 균일성

의 측면에서 가장 바람직한 도포방법은 스펀 코팅이다. 스펀 코팅을 행하는 경우, 스펀속도는 500~2500 rpm의 범위 내에서 조절되는 것이 바람직하며, 정확한 속도는 코팅액의 점도와 원하는 코팅두께에 따라 결정된다.

<31> 코팅액의 도포가 완료된 후에는, 80~120°C, 바람직하게는 100°C에서 1~2분 정도 예비건조(prebaking)하여 용매를 휘발시켜 기재 위에 필름을 형성시킨다. 다음으로 가공하고자 하는 패턴이 형성된 포토마스크를 통해 상기 필름에 자외선을 조사한다. 조사시 노광량은 100~800 mJ/cm² 정도인 것이 바람직하다. 노광 과정에서, 노광부에서는 상술한 바와 같이 광개시제에 의해 생성된 라디칼이 광중합 반응을 촉진함으로써 탄소나노튜브 표면 상에 치환된 작용기들의 이중결합이 서로 가교를 형성하게 된다. 그 결과 노광부의 필름은 불용화되어 후속 현상단계에서 현상액으로 현상시 비노광부와 비교하여 현저히 감소된 용해속도를 보이며, 결국에는 이러한 용해속도의 차이에 의해 노광부만이 기재 상에 남게 되어 원하는 패턴을 형성하게 된다.

<32> 본 발명에 사용되는 현상액은 본 발명의 목적을 저해하지 않는 한 특별히 제한되지 않으며 포토리소그래피 분야에서 통상적으로 사용되는 임의의 유기용매를 사용하는 것이 가능하나, DMF, 4-히드록시-4-메틸-2-펜타논(4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanone), 에틸렌글리콜모노에틸에테르(Ethylene glycol monoethyl ether) 또는 2-메톡시에탄올(2-Methoxyethanol)을 사용하는 것이 바람직하다.

<33> 한편, 본 발명의 이중결합-함유 작용기로 치환된 탄소나노튜브는 코팅 피막의 균일성과 모노머나 올리고머 종류에 따른 기능성을 부여하기 위한 목적으로 상기 광중합 과정에서 이중결합을 갖고 있는 다른 모노머나 올리고머와 함께 공중합될 수도 있는데, 이는 상기 코팅액 제조단계에서 이러한 모노머나 올리고머를 코팅액에 첨가함으로써 용이하게 달성가능하다. 본

발명에 사용가능한 공중합성 모노머의 바람직한 예에는 비제한적으로 메틸메타아크릴레이트(Methyl methacrylate), 아릴아크릴레이트(Allyl acrylate), 벤질아크릴레이트(Benzyl acrylate), 부톡시에틸아크릴레이트(Butoxyethyl acrylate), 2-시아노에틸아크릴레이트(2-Cyanoethyl acrylate), 시클로헥실아크릴레이트(Cyclohexyl acrylate), 디시클로펜坦일아크릴레이트(Dicylopentanyl acrylate), N,N-디에틸아미노에틸 아크릴레이트(N,N-Diethylaminoethyl acrylate), 2-에톡시에틸아크릴레이트(2-Ethoxyethyl acrylate), 2-에틸헥실아크릴레이트(2-Ethylhexyl acrylate), 글리세롤메타크릴레이트(Glycerol methacrylate), 글리시딜메타크릴레이트(Glycidyl methacrylate), 헵타데카플루오르데실아크릴레이트(Heptadecafluorodecyl acrylate), 2-히드록시에틸아크릴레이트(2-Hydroxyethyl acrylate), 2-히드록시-3-메타아크릴옥시프로필 트리메틸 암모늄클로라이드(2-Hydroxy-3-methacryloxypropyl trimethyl ammonium chloride), 2-히드록시프로필아크릴레이트(2-Hydroxypropyl acrylate), 아이소보닐아크릴레이트(Isobornyl acrylate), 아이소데실아크릴레이트(Isodecyl acrylate), 아이소옥틸아크릴레이트(Isooctyl acrylate), 로우릴아크릴레이트(Lauryl acrylate), 2-메톡시에틸아크릴레이트(2-Methoxyethyl acrylate), 메톡시트리에틸렌글리콜아크릴레이트(Methoxytriethyleneglycol acrylate), 논일페녹시폴리에틸렌글리콜아크릴레이트(Nonylphenoxy polyethyleneglycol acrylate), 옥타프루오르펜틸아크릴레이트(Octafluoropentyl acrylate), 페녹시히드록시프로필아크릴레이트(Phenoxyhydroxypropyl acrylate), 페녹시메타아크릴레이트(Phenoxy methacrylate), 포스포릭애시드아크릴레이트(Phosphoric acid methacrylate), 프탈릭애시드아크릴레이트(Phthalic acid acrylate), 폴리에틸렌글리콜메타크릴레이트(Polyethyleneglycol methacrylate), 스테아릴아크릴레이트(Stearyl acrylate), 태트라플루오로프로필아크릴레이트(Tetrafluoropropyl acrylate), 트리플루오로에

틸아크릴레이트(Trifluoroethyl acrylate), 비닐아세테이트(Vinyl acetate), N-비닐카프로락탐(N-Vinyl caprolactam), N-비닐-2-피롤리돈(N-Vinyl-2-pyrrolidone), 아크릴아마이드(Acryl amide) 등이 포함된다. 같은 목적으로 사용가능한 공중합성 올리고머의 바람직한 예로는 에폭시아크릴레이트(Epoxy acrylate), 우레탄아크릴레이트(Urethane acrylate), 폴리부타디엔아크릴레이트(Polybutadiene acrylate) 등을 들 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 모노머 또는 올리고머의 첨가량은 중량비로 탄소나노튜브:모노머 또는 올리고머 = 5~99:1~95, 바람직하게는 탄소나노튜브:모노머 또는 올리고머 = 10~95:5~90의 범위에서 결정된다.

<34> 또한, 예를 들어 스펀 코팅시 코팅 필름의 두께를 증가시키거나 원활한 표면을 얻기 위하여, 이중결합을 함유하지 않는 고분자나 올리고머를 코팅액에 코팅 바인더로 첨가할 수도 있다. 본 발명에 사용가능 한 바인더의 종류와 그 사용량은 본 발명의 목적을 저해하지 않는 한 특별히 제한되지 않으며, 고분자 코팅 분야에서 통상적으로 시행되는 예를 따른다.

<35> 이하에서 본 발명을 실시예를 들어 상세히 설명하나, 이를 실시예는 본 발명을 설명하기 위한 것으로 본 발명의 보호범위를 제한하는 것으로 해석되어서는 안된다.

<36> 제조예 1: 탄소나노튜브의 정제

<37> 100mg의 탄소나노튜브(ILJIN CNT AP-Grade, 일진나노텍, 한국)를 환류관이 장착된 500ml 플라스크 내에서 50ml의 종류수를 사용하여 100°C에서 12시간 동안 환류시켰다. 환류가 끝난 후 필터를 통해 여과된 물질을 60°C에서 12시간 건조시킨 후, 틀루엔으로 잔류 플러렌을 씻어

냈다. 남아있는 검댕이 물질을 플라스크로부터 회수하여 470°C 가열로에서 20분간 가열한 후, 마지막으로 6M 염산으로 씻어내어 금속 성분을 모두 제거하여 순수한 탄소나노튜브를 수득하였다.

<38> 제조예 2: 탄소나노튜브 표면에 카르복실기 치환

<39> 상기 제조예 1에서 얻은 순수한 탄소나노튜브를 질산:황산 = 7:3(v/v)의 혼합산 용액이 담긴 소니케이터에서 24시간 동안 환류시켰다. 이 용액을 0.2 μm 폴리카보네이트 필터로 여과한 후, 그 여과물을 다시 질산에 담가 90°C에서 45시간 동안 환류시킨 다음, 12,000rpm에서 원심분리하여 얻은 상등액을 0.1 μm 폴리카보네이트 필터로 여과한 후, 그 여과물을 60°C에서 12시간 동안 건조시켰다. 건조된 탄소나노튜브를 DMF에 분산시킨 후, 다시 0.1 μm 폴리카보네이트 필터로 여과하여 선별 사용하였다.

<40> 제조예 3: 탄소나노튜브 표면에 이중결합-함유 작용기 (1)의 도입

<41> 상기 제조예 2에서 얻은 표면이 카르복실기로 치환된 탄소나노튜브 0.03g을 20mL의 DMF에 첨가하고 1시간 동안 초음파처리에 의해 입자를 골고루 분산시킨 후, TEA 10mL를 DMF 20mL에 녹여서 상기 탄소나노튜브 분산액에 첨가하고 1시간 동안 교반하였다. 상기 혼합물을 반응 중에 발생하는 열을 제거하기 위해 열음욕으로 옮긴 다음, 100mL DMF에 녹인 5mL 아크릴로일 클로라이드(Acryloyl chloride)를 2시간에 걸쳐 서서히 적하하면서 교반한 후, 24시간 동안 상온에서 더 반응시켰다. 반응이 완료된 후, 상기 반응혼합물에 중류수 300mL를 가하고, 이때 생성되는 침전물을 0.2 μm 폴리카보네이트 필터를 이용하여 걸러내었다. 걸러진 침전물을 다

시 물과 디에틸에테르를 이용하여 각각 3회씩 반복 세척하여 미반응의 아크릴로일 클로라이드를 씻어 내고, 상온에서 감압건조하여 아크릴기가 표면에 치환된 탄소나노튜브 0.02g을 수득하였다. 탄소나노튜브 표면에 치환된 아크릴기의 존재는 라만 스펙트럼으로 확인하였다.

<42> 제조예 4: 탄소나노튜브 표면에 이중결합-함유 작용기 (2)의 도입

<43> 상기 제조예 2에서 얻은 표면이 카르복실기로 치환된 탄소나노튜브 0.03g을 20ml의 DMF에 첨가하고 1시간 동안 초음파처리에 의해 입자를 골고루 분산시킨 후, TEA 12ml를 DMF 20ml에 녹여서 상기 탄소나노튜브 분산액에 첨가하고 1시간 동안 교반하였다. 상기 혼합물을 반응 중에 발생하는 열을 제거하기 위해 얼음욕으로 끓긴 다음, 100ml DMF에 녹인 8ml 비닐벤질 클로라이드(Vinylbenzyl chloride)를 2시간에 걸쳐 서서히 적하하면서 교반한 후, 24시간 동안 상온에서 더 반응시켰다. 반응이 완료된 후, 상기 반응혼합물에 중류수 400ml을 가하고, 이때 생성되는 침전물을 0.2 μ m 폴리카보네이트 필터를 이용하여 걸러내었다. 걸러진 침전물을 다시 물과 디에틸에테르를 이용하여 각각 3회씩 반복 세척하여 미반응의 비닐벤질 클로라이드를 씻어 내고, 상온에서 감압건조하여 비닐벤질기가 표면에 치환된 탄소나노튜브 0.015g을 수득하였다. 탄소나노튜브 표면에 치환된 비닐벤질기의 존재는 라만 스펙트럼으로 확인하였다.

<44> 실시예 1: 탄소나노튜브를 이용한 네가티브 패턴 (1)의 형성

<45> 상기 제조예 3에서 얻은 표면수식된 탄소나노튜브를 사용하여 다음의 조성으로 코팅액을 제조하였다:

<46> 표면수식된 탄소나노튜브 0.01g

<47> 광개시제(시바스페셜티 케미칼스 Irgacure 907) 0.0002g

<48> DMF 1g

<49> 상기 코팅액을 1시간 동안 교반하여 각 성분을 충분히 혼합하고, 실리콘 웨이퍼 위에 500 rpm으로 스픬코팅한 후, 100°C에서 1분간 건조하여 코팅된 표면에 남아 있는 용매를 제거하였다. 이와 같이 형성된 코팅 필름을 원하는 패턴이 형성된 포토마스크를 이용하여 500 mJ/cm²의 노광량으로 UV에 노광시킨 후, 현상액으로 DMF에 20초간 담가 현상하여, 탄소나노튜브에 아크릴기가 치환된 네가티브 패턴을 얻었다.

<50> 실시예 2: 탄소나노튜브를 이용한 네가티브 패턴 (2)의 형성

<51> 상기 제조예 3에서 얻은 표면수식된 탄소나노튜브를 사용하여 다음의 조성으로 코팅액을 제조하였다:

<52> 표면수식된 탄소나노튜브 0.01g

<53> 광개시제(시바스페셜티 케미칼스 Irgacure 907) 0.0003g

<54> 광개시조제(BASF Michlars Ketone) 0.0001g

<55> DMF 1g

<56> 상기 코팅액을 1시간 동안 교반하여 각 성분을 혼합하고, 실리콘 웨이퍼 위에 500 rpm으로 스픬코팅한 후, 100°C에서 1분간 건조하여 코팅된 표면에 남아 있는 용매를 제거하였다. 이와 같이 형성된 코팅 필름을 원하는 패턴이 형성된 포토마스크를 이용하여 350 mJ/cm²의 노광량으로 UV에 노광시킨 후, 현상액으로 DMF에 20초간 담가 현상하여, 탄소나노튜브에 아크릴기가 치환된 네가티브 패턴을 얻었다.

<57> 실시예 3: 탄소나노튜브를 이용한 네가티브 패턴 (3)의 형성

<58> 상기 제조예 4에서 얻은 표면수식된 탄소나노튜브를 사용하여 다음의 조성으로 코팅액을

제조하였다:

<59>	표면수식된 탄소나노튜브	0.01g
<60>	광개시제(시바스페셜티 케미칼스 Irgacure 651)	0.0002g
<61>	광개시제(일본화약 DITX)	0.0001g
<62>	DMF	2g
<63>	상기 코팅액을 1시간 동안 교반하여 각 성분을 충분히 혼합하고, 실리콘 웨이퍼 위에 500 rpm으로 스피드코팅한 후, 100°C에서 1분간 건조하여 코팅된 표면에 남아 있는 용매를 제거하였다. 이와 같이 형성된 코팅 필름을 원하는 패턴이 형성된 포토마스크를 이용하여 400 mJ/cm ² 의 노광량으로 UV에 노광시킨 후, 현상액으로 DMF에 20초간 담가 현상하여, 탄소나노튜브에 비닐벤질기가 치환된 네가티브 패턴을 얻었다.	

<64> 실시예 4: 탄소나노튜브를 이용한 네가티브 패턴 (4)의 형성

<65> 상기 제조예 3에서 얻은 표면수식된 탄소나노튜브를 사용하여 다음의 조성으로 코팅액을 제조하였다:

<66>	표면수식된 탄소나노튜브	0.01g
<67>	고분자 바인더(폴리스티렌 분자량 5,000)	1.5g
<68>	광개시제(시바스페셜티 케미칼스 Irgacure 184)	0.0002g

<69> 광개시제(일본화약 DITX) 0.0001g

<70> DMF 2g

<71> 툴루엔 1g

<72> 상기 코팅액을 1시간 동안 교반하여 각 성분을 충분히 혼합하고, 실리콘 웨이퍼 위에 800 rpm으로 스피드코팅한 후, 100°C에서 1분간 건조하여 코팅된 표면에 남아 있는 용매를 제거하였다. 이와 같이 형성된 코팅 필름을 원하는 패턴이 형성된 포토마스크를 이용하여 600 mJ/cm²의 노광량으로 UV에 노광시킨 후, 현상액으로 DMF에 30초간 담가 현상하여, 탄소나노튜브에 아크릴기가 치환된 네가티브 패턴을 얻었다.

<73> 실시예 5: 탄소나노튜브를 이용한 네가티브 패턴 (5)의 형성

<74> 상기 제조예 3에서 얻은 표면수식된 탄소나노튜브를 사용하여 다음의 조성으로 코팅액을 제조하였다:

<75> 표면수식된 탄소나노튜브 0.01g

<76> 공중합성 모노머(Glycidyl methacrylate) 0.2g

<77> 광개시제(시바스페셜티 케미칼스 Irgacure 651) 0.0001g

<78> 광개시제(일본화약 CTX) 0.0001g

<79> DMF 2g

<80> 상기 코팅액을 1시간 동안 교반하여 각 성분을 충분히 혼합하고, 실리콘 웨이퍼 위에 800 rpm으로 스피드코팅한 후, 100°C에서 1분간 건조하여 코팅된 표면에 남아 있는 용매를 제거하였다. 이와 같이 형성된 코팅 필름을 원하는 패턴이 형성된 포토마스크를 이용하여 600

mJ/cm²의 노광량으로 UV에 노광시킨 후, 현상액으로 DMF에 30초간 담가 현상하여, 탄소나노튜브에 아크릴기가 치환된 네가티브 패턴을 얻었다.

【발명의 효과】

<81> 이상에서 상세히 설명한 바와 같이, 본 발명의 방법에 의하면 기존의 포토리소그래피 방식으로 다양한 재질의 기재 상에 탄소나노튜브 패턴을 용이하게 형성할 수 있으며, 따라서 본 발명의 방법을 향후 고집적화된 반도체 소자에 패턴화된 도전성 막을 제공하는데 응용할 수 있다.

【특허 청구범위】

【청구항 1】

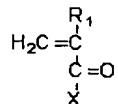
다음의 단계들을 포함하는 탄소나노튜브 패턴 형성방법:

- (a) 이중결합-함유 작용기가 표면에 도입된 탄소나노튜브를 제공하는 단계;
- (b) 상기 탄소나노튜브를 광개시제와 함께 유기용매에 용해시켜 코팅액을 제조하는 단계;
- (c) 상기 코팅액을 기재의 표면에 도포하고 예비건조(prebaking)하여 용매를 휘발시켜 필름이 형성되도록 하는 단계;
- (d) 상기 건조된 필름을 원하는 패턴이 형성된 포토마스크를 통해 UV에 노광시켜 노광부에서 탄소나노튜브의 광증합 반응을 유발하는 단계; 및
- (e) 상기 노광된 필름을 유기 현상액으로 현상하여 상기 필름의 비노광부를 제거하여 탄소나노튜브의 네가티브 패턴을 수득하는 단계.

【청구항 2】

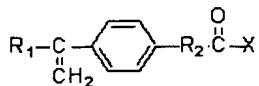
제 1항에 있어서, 상기 이중결합-함유 작용기가 하기 화학식 1 또는 2의 구조를 갖는 화합물에 의해 제공되는 것을 특징으로 하는 방법:

[화학식 1]



상기 식에서, $\text{R}=\text{H}$ 또는 CH_3 이고; $\text{X}=\text{Cl}$, NH_2 또는 OH 임;

[화학식 2]



상기 식에서, $\text{R}_1=\text{H}$ 또는 CH_3 이고; $\text{R}_2=\text{C}_1\sim\text{C}_6$ 의 알킬이며; $\text{X}=\text{Cl}$, NH_2 또는 OH 임.

【청구항 3】

제 1항에 있어서, 상기 탄소나노튜브가 아크방전법, 레이저 삭마법, 고온 필라멘트 플라즈마 화학기상증착법, 마이크로웨이브 플라즈마 화학기상증착법, 열화학 기상증착법, 또는 열분해법으로 제조된 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 4】

제 1항에 있어서, 상기 광개시제가 아세토페논계, 벤조인계, 벤조페논계, 티옥산톤계, 특수형태의 광개시제, 또는 공중합성 광개시제인 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 5】

제 4항에 있어서, 상기 특수형태의 광개시제가 1-페닐-1,2-프로판디온-2-(0-에톡시카르보닐)옥심, 2,4,6-트리메틸 벤조일 디페닐 포스핀 옥사이드, 메틸 페닐글리옥실레이트, 벤질, 9,10-페나프탈렌 큐논, 캄포르큐논, 디벤조수베론, 2-에틸안트라퀴논, 4,4'-디에틸이소프탈로페논, 및 3,3',4,4'-테트라(t-부틸페온시카르보닐)벤조페논으로 구성된 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 6】

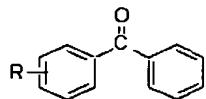
제 4항에 있어서, 상기 공중합성 광개시제가 하기 화학식 3 내지 6의 화합물로 구성된 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 방법:

[화학식 3]



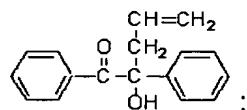
1020020072017

출력 일자: 2003/10/20

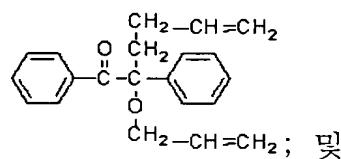


상기 식에서, R = 아크릴임;

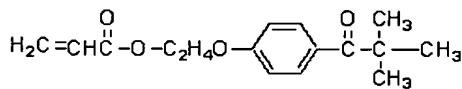
[화학식 4]



[화학식 5]



[화학식 6]



【청구항 7】

제 1항에 있어서, 상기 기재가 유리 기재, 실리콘 웨이퍼 또는 플라스틱 기재인 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 8】

제 1항에 있어서, 상기 코팅액이 광개시조제를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.



1020020072017

출력 일자: 2003/10/20

【청구항 9】

제 8항에 있어서, 상기 광개시조체가 트리에탄올아민, 메틸디에탄올아민, 트리이소프로판올아민, 4,4'-디메틸아미노 벤조페논, 4,4'-디에틸아미노 벤조페논, 2-디메틸아미노 에틸벤조에이트, 4-디메틸아미노 에틸벤조에이트, 2-n-부톡시에틸-4-디메틸아미노벤조에이트, 4-디메틸아미노 이소아밀벤조에이트, 4-디메틸아미노-2-에틸헥실 벤조에이트, 및 에오신 와이(Eosin Y)로 구성된 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 10】

제 1항에 있어서, 상기 코팅액이 이중결합을 함유하는 공중합성 모노머 또는 올리고머를 추가로 포함하여, 상기 광중합 단계에서 상기 탄소나노튜브와 상기 모노머 또는 올리고머의 공중합체가 형성되는 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 11】

제 1항에 있어서, 상기 코팅액이 코팅 바인더로서 이중결합을 함유하지 않는 고분자 또는 올리고머를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.